

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245771

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 08-055764

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1996

(72)Inventor : INOUE AKIYUKI
MISHIMA MASAYUKI

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery with its superior high current charging/discharging characteristics and its more improved charging and discharging cycle characteristics.

SOLUTION: This non-aqueous secondary battery is made of a sheet-shaped positive pole having at least one layer containing a positive pole material being a transition metal compound containing lithium, a sheet-shaped negative pole having at least one layer containing a negative pole material capable of storing and discharging lithium ion, and a non-aqueous electrolyte containing lithium salt. In this case, this battery is obtained by applying on an electric collector a divergence liquid consisting of permitting a negative pole sheet to diverge the negative pole material in organic solvent and drying it, and lithium ion is electrochemically inserted into the negative pole material in advance before assembling the battery and/or in the battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-245771

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/04			4/04 A
	4/58			4/58
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-55764

(22) 出願日 平成8年(1996)3月13日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 井上 礼之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 三島 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電流充放電特性が優れ、充放電サイクル特性が更に改良された非水二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属化合物である正極材料を含有する層を少なくとも一層有するシート状正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を含有する層を少なくとも一層有するシート状負極、およびリチウム塩を含む非水電解質よりなる非水二次電池において、該負極シートが負極材料を有機溶剤中に分散させる分散液を集電体上に塗布、乾燥することで得られたものであり、かつ電池組立前または／および電池内で電気化学的にリチウムイオンを負極材料に予め挿入したことを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有遷移金属化合物である正極材料を含有する層を少なくとも一層有するシート状正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を含有する層を少なくとも一層有するシート状負極、およびリチウム塩を含む非水電解質よりなる非水二次電池において、該負極シートが負極材料を有機溶剤中に分散させる分散液を集電体上に塗布、乾燥することで得られたものであり、かつ電池組立前または／および電池内で電気化学的にリチウムイオンを負極材料に予め挿入したことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該リチウムイオン予備挿入法が厚さが10 μ m以上、70 μ m以下のリチウム金属箔を負極シートに貼付したことを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該有機溶剤が沸点120℃未満の低沸点有機溶剤と沸点120℃以上の高沸点有機溶剤の混合からなり混合体積比が低沸点溶剤／高沸点溶剤＝0.1／99.9～10／90である請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該低沸点有機溶剤がアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、およびアセトニトリルから選ばれる少なくとも一種の溶剤である請求項3に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該高沸点有機溶剤がメチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、N-メチルピロリドン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、およびキシレンから選ばれる少なくとも一種の溶剤である請求項3に記載の非水二次電池。

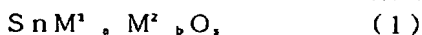
【請求項6】 該リチウム金属箔の量が負極材料1g当たり10mg以上で2g以下である請求項2に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極材料が、周期律表13族、14族、15族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を主体とする酸化物またはカルコゲン化物であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の非水二次電池

【請求項8】 該負極材料がPb、Sn、GeまたはSiから選ばれる少なくとも一種の元素を主体とする酸化物またはカルコゲン化物であることを特徴とする請求項7に記載の非水二次電池。

【請求項9】 該負極材料がSnを主体とする非晶質酸化物であることを特徴とする請求項8に記載の非水二次電池。

【請求項10】 該負極材料が一般式(1)



(式中、M¹は、Al、B、P、Ge、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素、M²は周期律表第1族元

素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、aは0.2以上2以下の数字、bは0.01以上1以下の数字で0.2<a+b<2、sは1以上6以下の数字を表す。)で示される非晶質酸化物であることを特徴とする請求項9に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンの吸蔵(挿入)・放出反応を利用した非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ビデオカメラやノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源として高電気容量の二次電池、特にリチウムイオンの吸蔵(挿入)・放出反応を利用した非水系二次電池の需要が高まってきている。そしてこれらの電子機器は、その機能向上と共に二次電池の更なる高電気容量化が望まれている。一般に電池の高電気容量化に対しては、電池容器内になるべく多くの活物質(電気化学反応に関与可能な物質)を充填することが有効であるとされている。しかし、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を利用した電池では、充放電に伴う活物質の膨張、収縮などの変動があるため、その充填量を増やすことは必ずしも好ましくない。即ち、活物質の充填量の増加により、その膨張量も大きくなり電池内部の圧力が高まり、保存時の電解液漏れや充放電サイクル寿命の低下等が生じ易くなるなどの弊害が伴うからである。このため活物質としては出来るだけリチウムイオンの吸蔵能力が高く、高電気容量のものを使用することが望まれる。

【0003】上記のようなリチウム電池の電極(正、負極)は、電極材料(正極活物質、あるいは負極材料)のそれぞれに、導電剤、結着剤などを混合した電極混合物(以下、合剤という場合がある)を溶媒中に分散させて調製した分散液を両極のそれぞれの集電体上に塗設した後、圧縮成型し、帯状のシートとして調製される。ここで用いられる溶媒としては、従来から、水、あるいは有機溶剤が使用されている。例えば、特開平5-118419号公報には、その実施例に有機溶剤としてN-メチルピロリドンが使用された例が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、電極シートを作成する際に用いる溶媒の電池の性能、特に前述した電解液漏れや充放電サイクル寿命に及ぼす影響について検討した。その結果、通常溶媒は、その電極の膜(集電体上の塗膜)の物理的性質、充放電特性(特に、充放電サイクル性能)などによって水、あるいは有機溶剤が選択されるが、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を利用した電池では、水を用いた場合に高電流充放電特性が劣ることや、充放電サイクル寿命の変動が生じ易いことが

判明した。特に、例えば特開平6-275268号、あるいは同6-338325号公報に記載の非水二次電池のように、リチウムイオンの吸蔵能力の高いSn酸化物を負極材料として用いた場合には、その影響が大きいことも判明した。また、リチウムイオンを電池反応の前に予備的に挿入する（以下予備挿入という）場合には更にその影響が大きい事も判明した。

【0005】従って、本発明の目的は、高電流充放電特性が優れ、充放電サイクル特性が更に改良された非水二次電を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究の結果、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を利用しリチウムイオンを負極材料に予備挿入した電池では、負極シートの塗布液（電極混合物の分散液）の調製に際して溶媒として有機溶剤を用いることが有効であることを見出した。特に前述したリチウムイオンの吸蔵能力の高いSn酸化物を負極材料として用いた電池においては、効果的に高電流充放電特性が優れ、かつ充放電サイクル性能をも改良されることが判明した。このような効果が得られる理由は明らかではないが、本発明に従い、負極シートの塗布液の調製に際して有機溶剤を用いることで、塗布液の高い分散安定性や乾燥速度の制御による塗膜の安定化などが達成されるために、塗膜に物理的な強度が付与されるためと推測される。また、負極材料として特に前記Sn酸化物を用いた場合には、このSn酸化物は、非晶質であるためにリチウムイオンを吸蔵できるサイト（部位）が多く、このため吸蔵量に伴った体積膨張もあり、このようにリチウムイオンの吸蔵・放出が容易である反面、充放電の繰り返しにより構造崩壊も生じ易くなると推測されるが、塗膜に物理的な強度を持たせることでこれらの現象が抑制されると推測される。

【0007】本発明は、リチウム含有遷移金属化合物である正極活物質、導電剤及び結着剤を含有する正極混合物を含有する層を有するシート状正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料、導電剤及び結着剤を含有する負極混合物を含有する層を有するシート状負極、及びリチウム塩を含む非水電解質よりなる非水二次電池において、該負極シートが、有機溶剤に分散させてなる分散液を集電体上に塗布、乾燥することにより得られたものであることを特徴とする非水二次電池にある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい態様としては以下のものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウム含有遷移金属化合物である正極材料を含有する層を少なくとも一層有するシート状正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極材料を含有する層を少なくとも一層有するシート状負極、およびリチウム塩を含む非水電解質よりなる非水二次電池において、該負極

シートが負極材料を有機溶剤中に分散させてなる分散液を集電体上に塗布、乾燥することによって得られたものであり、かつ電池組立前または／および電池内で電気化学的にリチウムイオンを負極材料に予め挿入したことを特徴とする非水二次電池。

(2) 該リチウムイオン予備挿入法が厚さが10μm以上、70μm以下のリチウム金属箔を負極シートに貼付したことを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 該有機溶剤が沸点120℃未満の低沸点有機溶剤と沸点120℃以上の高沸点有機溶剤の混合からなり混合体積比が低沸点溶剤／高沸点溶剤＝0.1／99.9～10／90である項1または2に記載の非水二次電池。

(4) 該低沸点有機溶剤がアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、およびアセトニトリルから選ばれる少なくとも一種の溶剤である項3に記載の非水二次電池。

(5) 該高沸点有機溶剤がメチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、N-メチルピロリドン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、およびキシレンから選ばれる少なくとも一種の溶剤である項3に記載の非水二次電池。

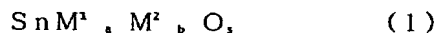
(6) 該リチウム金属箔の量が負極材料1g当たり10mg以上で2g以下である項2に記載の非水二次電池。

(7) 該負極材料が、周期律表13族、14族、15族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を主体とする酸化物またはカルコゲン化物であることを特徴とする項1から6のいずれかに記載の非水二次電池

(8) 該負極材料がPb、Sn、GeまたはSiから選ばれる少なくとも一種の元素を主体とする酸化物またはカルコゲン化物であることを特徴とする項7に記載の非水二次電池。

(9) 該負極材料がSnを主体とする非晶質酸化物であることを特徴とする項8に記載の非水二次電池。

(10) 該負極材料が一般式(1)



(式中、M¹は、Al、B、P、Ge、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素、M²は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、aは0.2以上2以下の数字、bは0.01以上1以下の数字で0.2<a+b<2、sは1以上6以下の数字を表す。)で示される非晶質酸化物であることを特徴とする請求項9に記載の非水二次電池。

【0009】本発明の非水二次電池で用いられる正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。特に、リチウム含有遷移金属酸化物やリチウム含有遷移金属カルコゲナイドなどのリチウム含有遷移金属化合物から選ばれる。特にリチウム含有遷移金属酸

化物が好ましい。本発明で用いられる好ましい遷移金属としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Wを挙げることができる。これらの遷移金属を含む化合物としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、及び硫化チタンが好ましい。これらの化合物は、単独で用いても良いし、あるいは二種以上を併用しても良い。

【0010】本発明で用いられる正極活物質は、例えば、リチウム化合物と遷移金属化合物とを用いて得ることができるが、この際、一般に Ca^{2+} のようにイオン伝導性を高める化合物、あるいは、P、B、Siを含むような非晶質網目形成剤（例えば、 P_2O_5 、 Li_2PO_4 、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 など）を含有させることができる。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび／またはSi、Sn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含む化合物を含有させることもできる。

【0011】本発明で用いられる好ましい正極活物質の具体例は、特開昭61-5262号、特開昭63-299056号、特開平1-294364号、特公平4-30146号、特開平4-328258号、及び特開平5-54889号の各公報、あるいは米国特許第4302518号、同第5153081号、及び同第5240794号の各明細書に記載されている。その代表的な化合物を以下に示すが、本発明で用いる正極活物質はこれらに限定されるものではない。

【0012】 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}V_xO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}Fe_xO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xMn_{2-x}O_3$ 、 $Li_xMn_xCo_{2-x}O_2$ 、 $Li_xMn_xNi_{2-x}O_2$ 、 $Li_xMn_xV_{2-x}O_2$ 、 $Li_xMn_xFe_{2-x}O_2$ 、 $Li_xCo_xB_{1-x}O_2$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=0.85\sim0.99$ 、 $z=1.5\sim5$ ）。

【0013】本発明で用いる正極活物質は、放電、あるいは充電時に膨張、収縮する負極活物質の挙動に対応させて収縮、膨張するものを使用することが好ましい。あるいはまた放電、あるいは充電時に収縮、膨張する負極活物質の挙動に対応させて膨張、収縮するものを使用することも好ましい。放電時（リチウムイオン挿入時）に膨張し、充電時（リチウムイオン放出時）に収縮する正極活物質の好ましい例としては、スピネル型リチウム含有マンガン酸化物を挙げることができる。その具体例としては、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ （ $0\leq x\leq 2$ ）を挙げることができる。更に好ましくは $Li_{1-x}Mn_2O_4$ （ $0\leq x\leq 1$ ）である。また放電時（リチウムイオン挿入時）に収縮し、充電時（リチウムイオン放出時）に膨張する正極活物質の好ましい例としては、リチウム含有コバル

ト酸化物を挙げることができる。この具体例としては、 $Li_{1-x}CoO_2$ （ $0\leq x\leq 1$ ）を挙げることができる。

【0014】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応法により合成することができるが、特に焼成法で製造することが好ましい。正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500\sim1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、更に好ましくは $700\sim1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750\sim1000^\circ\text{C}$ である。焼成時間としては $4\sim30$ 時間が好ましく、更に好ましくは $6\sim20$ 時間であり、特に好ましくは $6\sim15$ 時間である。なお、焼成の為の詳細は、例えば、特開平6-60867号公報の段落【0035】、あるいは特開平7-14579号公報に記載されており、これらの焼成方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法を挙げることができる。

【0015】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu\text{m}$ が好ましい。特に、粒径が $0.5\sim30\mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。また粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ粒径 $15\mu\text{m}$ 以上、 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積は、特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim1\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHは7以上、12以下が好ましい。

【0016】正極シートの層構成としては、隣接する塗布層（一般に、合剤層という）が異なる正極活物質を含有する態様であれば何層あっても良いが、製造コストや製造適性の観点から二層乃至三層構成が好ましい。

【0017】本発明に用いられる負極材料はリチウムを吸蔵・放出可能な酸化物またはカルコゲン化物である。中でも該負極材料が、周期律表13族、14族、15族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を主体とする酸化物またはカルコゲン化物であることが好ましい。さらには該負極材料がPb、Sn、GeまたはSiから選ばれる少なくとも一種の元素を主体とする酸化物またはカルコゲン化物であることが好ましい。

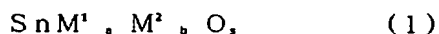
【0018】例えば、 Ga_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi

O_2 , SnSiO_2 , GeS , GeS_2 , SnS , SnS_2 , PbS , PbS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnSiS , などが挙げられる。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば Li_2GeO_3 , Li_2SnO_3 , であってもよい。

【0019】また、これらの化合物に遷移金属が含まれていてもよく、例えば SnMnO_2 , SnMnO_3 , SnTiO_2 , SnTiO_3 , SnWO_3 , SnWO_4 , SnVO_3 , SnVO_4 , SnFeO_2 , SnFeO_3 , SnCoO_2 , SnCoO_3 , SnNiO_2 , SnNiO_3 , SnCuO_2 , SnCuO_3 , SnMoO_3 , SnMoO_4 , SnMoO_5 , SnAgO , SnAg_2 , GeMnO_2 , GeMnO_3 , GeTiO_2 , GeTiO_3 , GeWO_3 , GeWO_4 , GeVO_3 , GeVO_4 , GeFeO_2 , GeFeO_3 , GeCoO_2 , GeCoO_3 , GeNiO_2 , GeNiO_3 , GeCuO_2 , GeCuO_3 , GeMoO_3 , GeMoO_4 , GeMoO_5 , GeAgO , GeAg_2 , SiMnO_2 , SiMnO_3 , SiTiO_2 , SiTiO_3 , SiWO_3 , SiWO_4 , SiVO_3 , SiVO_4 , SiFeO_2 , SiFeO_3 , SiCoO_2 , SiCoO_3 , SiNiO_2 , SiNiO_3 , SiCuO_2 , SiCuO_3 , SiMoO_3 , SiMoO_4 , SiMoO_5 , SiAgO , SiAg_2 , PbMnO_2 , PbMnO_3 , PbTiO_2 , PbTiO_3 , PbWO_3 , PbWO_4 , PbVO_3 , PbVO_4 , PbFeO_2 , PbFeO_3 , PbCoO_2 , PbCoO_3 , PbNiO_2 , PbNiO_3 , PbCuO_2 , PbCuO_3 , PbMoO_3 , PbMoO_4 , PbMoO_5 , PbAgO , PbAg_2 , 等を挙げることができる。又これらは、リチウムとの複合酸化物であっても良い。

【0020】上記の複合酸化物または複合カルコゲン化合物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とは $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

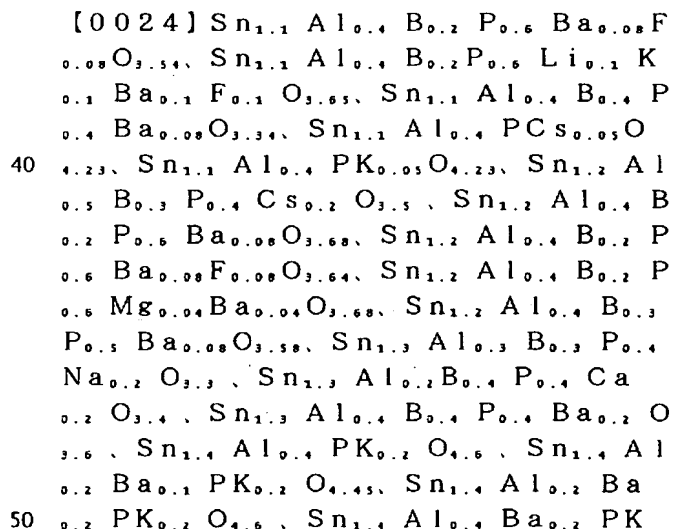
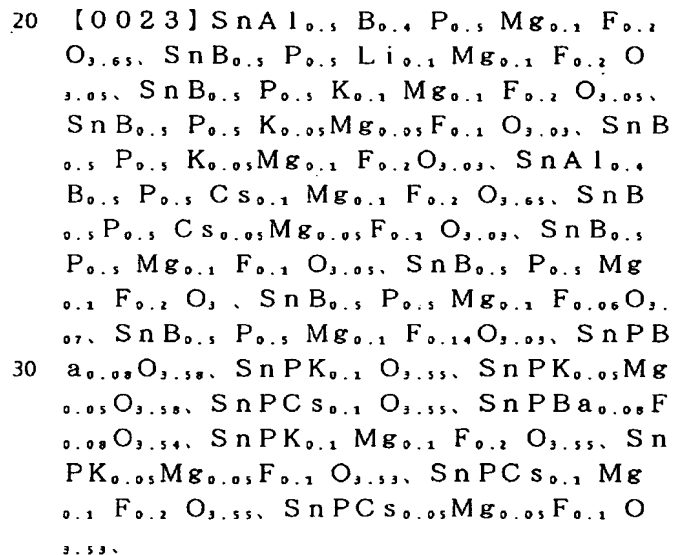
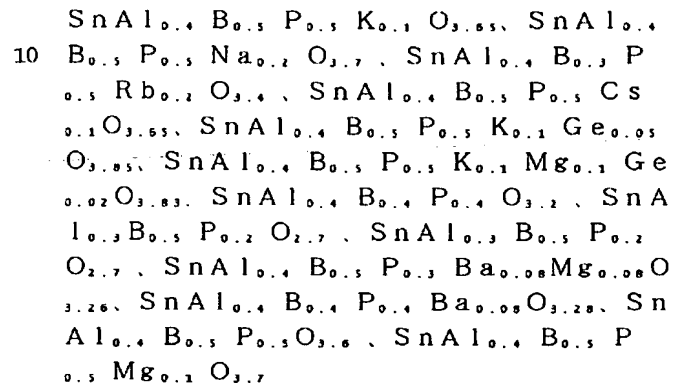
【0021】本発明においてはSnを主体とする非晶質酸化物がさらに好ましく、なかでも一般式(1)



(式中、 M^1 は、Al、B、P、Ge、Siから選ばれた少なくとも一種以上の元素、 M^2 は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれ

る少なくとも一種以上の元素を表し、 a は0.2以上2以下の数字、 b は0.01以上1以下の数字で0.2 < $a + b < 2$, s は1以上6以下の数字を表す。)で示される非晶質酸化物であることが好ましい。

【0022】Snを主体とする非晶質酸化物、および一般式(1)で示される非晶質酸化物としてはたとえば次の化合物が挙げられるが本発明はこれらに限定されるわけではない。



$0.2\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{0.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{0.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{0.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.63}$

【0025】 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{1.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{1.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.6}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{1.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.3}\text{O}_{1.50}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{1.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{1.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{1.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{1.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{1.1}$

【0026】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{1.55}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{1.55}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{1.55}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{1.55}$ 等が挙げられる。

【0027】本発明の酸化物、またはカルコゲナイト化合物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、それぞれ対応する元素の酸化物、カルコゲナイトあるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイトを得るのが好ましい。

【0028】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分 5°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては 500°C 以上 1500°C 以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分 2°C 以上 10°C 以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度($^{\circ}\text{C}$ 表示)の50%」から「焼成温度($^{\circ}\text{C}$ 表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度($^{\circ}\text{C}$ 表示)の80%」から「焼成温度($^{\circ}\text{C}$ 表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマ

ブレイ法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶解する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶解する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0029】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0030】本発明に用いられる負極材料の平均粒子サイズは $0.1\sim 60\mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0031】本発明の負極材料へのリチウム挿入量は、例えば、負極材料1g当たりリチウム金属換算で $10\text{mg}\sim 2\text{g}$ が好ましく、特に $50\text{mg}\sim 1\text{g}$ が好ましい。リチウムの挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法としては、正極活性物質に含まれるリチウムを電気化学的に挿入する方法やリチウムあるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が利用できる。化学的方法としては、リチウムとの混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法が利用できる。電気化学的方法が特に好ましい。

【0032】電気化学的なリチウム予備挿入法としては、正極シート、負極シートおよびセパレーターが渦巻き状に巻回された巻回群中にリチウムを主体とした金属箔をあらかじめ貼付することが好ましい。リチウム予備挿入は巻回群へ導入されたリチウムを主体とした金属箔の一部あるいは全部が最終的に負極材料中に取り込まれることにより実質的に達成される。リチウムを負極材料中に吸蔵させる手法としては、負極シートとリチウムを主体とした金属箔を電気的に導通させた状態にして局所電池を形成させることで、リチウムを負極材料中に導入する方法も可能である。リチウムを主体とした金属を圧着する部分は、負極シート上であれば任意の位置でよい

が好ましくは負極材料の塗布されている負極合剤層上又は負極材料の塗布されていない集電体金属上である。最も好ましくは負極合剤層上である。リチウムの負極材料への予備挿入する方法としては、負極シートにリチウムを主体とした金属箔を重ね合わせ、セパレーターおよび正極シートと共に非水二次電池を組立てた後、電解液を注液して一定期間エージングする方法が好ましい。負極材料への予備挿入に用いられるリチウムを主体とした金属箔のリチウム含量は、90%以上であることが好ましく、98%以上であることが好ましく99%以上が最も好ましい。リチウム以外の金属としては、アルミニウムが好ましい。リチウムを主体として金属箔の負極シートへの圧着は、プレスローラー等で容易に行うことが可能である。負極集電体金属上にリチウムを主体とした金属箔を圧着する場合、箔の厚さは50 μ m～500 μ mが好ましく、50～250 μ mが特に好ましい。また、負極合剤層上にリチウムを主体とした金属箔を圧着する場合は箔の厚さは5～150 μ mであることが好ましく、5～100 μ mがさらに好ましく、10～75 μ mが特に好ましい。本発明の電池は組立後すぐに本充電してよいが、リチウムが負極材料中により均一に拡散するように本充電前にエージングを行うことが好ましい。ここで言う本充電とは本発明の電池の好ましい電圧範囲に終止電圧を設定した充電であり、3.8～4.3Vの充電終止電圧が好ましい電圧範囲である。エージングは10～70℃の間で1時間から60日間が好ましいが、20～60℃の間で10時間～30日間が特に好ましい。エージング中の電池開路電圧を好ましい範囲に合わせることがリチウムの負極材料中への均一な挿入に対してさらに好ましい。このときの開路電圧としては1.5～3.8Vが好ましいが1.5～3.5Vがさらに好ましく、1.8～3.2Vが特に好ましい。電池開路電圧を好ましい範囲に合わせる方法としては電解液注入・カシメ後の電池を充電するか又は充放電することによってなされる。充電又は充放電するタイミングはエージング開始直後すなわちカシメ直後からエージング開始後60日目までが好ましい。このときのエージング温度は0～80℃の範囲であり、10～70℃がさらに好ましく、20～60℃が特に好ましい。リチウムを主体とした金属箔は負極材料を含む負極合剤層上に直接圧着してもよいが、合剤層上にさらに少なくとももう1層の水不溶性の粒子を含む補助層を設け、その上に圧着することがリチウムの均一な挿入に関してさらに好ましい。この補助層は負極材料を含有しない層もしくは負極材料の含有率が30重量%以下のものである。本発明に於いて、負極シートに設けられる補助層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。これらの補助層は、水不溶性の導電性粒子と結着剤から構成される。結着剤は、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を用いることが出来る。補助層に含まれる導電

性粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。本発明の水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。これらの水不溶導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属複素、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^3 \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。これらの材料としてはサーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランブブラックなどのカーボンブラック、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等があげられる。これらの炭素粒子を結着剤と混合分散するためには、カーボンブラックと黒鉛を併用するのが好ましい。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。炭素粒子は、0.01 μ m以上、20 μ m以下が好ましく、0.02 μ m以上、10 μ m以下の粒子がより好ましい。上記の補助層には、塗布膜の強度の改良等の目的で、実質的に導電性を持たない粒子を混合してもよい。これらの粒子としてテフロン微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォーステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。これらの補助層は、負極が集電体の両側に合剤を塗設して形成されている場合、その両側に塗設してもよいし、片面だけに塗設する形態であってもよい。補助層の塗設方式は、集電体上に、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料である金属または半金属酸化物を主体とした合剤を塗設した後に、補助層を順次塗設する逐次方式でもよいし、合剤層と補助層を同時に塗設する同時塗布方式であってもよい。次に負極合剤層上又は負極合剤層上に設けられた補助層上にリチウムを主体とした金属箔を圧着する方法について具述する。重ね合わせパターンは厚さ一定の金属箔を負極シート全面に重ね合わせることが好ましいが、負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中を拡散するため、シート全面ではなくストライプ、枠状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせも用いられる。これら部分的重ね合わせの場合は金属箔の大きさを制御することによってリチウムの均一な予備挿入を達成しうる。ストライプは負極シートに対して縦方向あるいは横方向に重ね合わせることが製造適性上好ましい。重ね合せ間隔は一定であることが好ましいが、一定でなくともよい。また、縦方向と横方向とを組み合

せた格子状のパターンを用いることもでき、均一なリチウム予備挿入にとって特に好ましい。ストライプの大きさは負極シートの大きさにより任意に選択されるが、ストライプの幅は負極シート片面の半分の長さから0.5mmまでが好ましい。より好ましくは負極シート片面の半分の長さから1mmまであり、特に好ましくは負極シート片面の半分の長さから1.5mmまでである。0.5mmよりもストライプ幅が小さくなると金属箔の切断やハンドリングが困難になり好ましくない。ここでいうストライプ幅とは電極シートの長さ方向のことを言う。またストライプの長さは電極幅と同一の長さであることが特に好ましい。ストライプを重ね合わせる場合はシートの表と裏のパターンが同じでも異なっているもよいが、表面の金属箔の貼られていない部分に裏面を貼る方法が好ましい。

【0033】本発明で用いられる正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。更に電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、あるいはこれらの酸化物にドーパントとして、例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素などを含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO_2 である。

【0034】表面処理された金属酸化物の量は、該正極活物質あるいは負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましい。また、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

【0035】また正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。改質は、例えば金属酸化物の表面のエステル化剤による処理、キレート化剤による処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどによる処理法を利用して行うことができる。更に負極材料の表面は、例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けることができる。正極活物質や負極材料を得るには、水洗などの精製工程を設けても良い。

【0036】本発明の非水系二次電池は、例えば、添付の図1に示す構成のものが代表例として挙げることができる。図1は、一般的な円筒型の非水系二次電池の縦断面模式図を示すのである。図に示されるように、電池は、電池缶4に、正極シート1、負極シート2、及び両シートを分離するセパレータ3が、ガasket6を介して電池蓋5によって密閉状態で収納されたものである。また電池には、安全弁7が設けられており、電池缶内には電解液（記載なし）が注入されている。

【0037】本発明の非水系二次電池を構成する正極シートは、正極材料を含む正極混合物（正極合剤）を従来から用いられている溶媒（水、あるいは有機溶剤）を用い

て分散液を調製し、これを集電体上に塗設して作ることが出来る。また本発明の非水二次電池を構成する負極シートは、負極材料を含む負極混合物（負極合剤）を後述するように溶媒として特定の混合有機溶剤を用いて分散液を調製し、これを集電体上に塗設して作ることが出来る。なお、正極シートの調製に際しては、負極シートで用いる混合有機溶剤を用いることもできる。

【0038】正極、負極シートは、前述した正極活物質あるいは負極材料を含む塗布層（合剤層）の他に、集電体と合剤層の密着性や導電性の改良等の目的で導入する下塗り層や、合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層、中間層などを有してもよい。

【0039】上記正極合剤、あるいは負極合剤には、前記の正極活物質、あるいは負極材料の他に、導電剤及び結着剤が含まれる。更にその他に、それぞれに分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含有させることもできる。下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含有させることができる。以下にこれらの成分について説明する。

【0040】導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。導電剤としては、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを挙げることができる。これらは単独又はこれらの混合物として使用することができる。これらの導電剤のなかで、アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0041】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物として用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロア

ルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ふっ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ふっ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ふっ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体を挙げることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。

【0042】本発明に於いて好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリふっ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ふっ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ふっ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ふっ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体を挙げる事ができる。負極シートに用いられる結着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE、PVDFが挙げられる。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。

【0043】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、30重量%を限度として用いることが好ましい。

【0044】イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧

を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0045】なお、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0046】負極シートへの塗布液の調製に用いる溶媒としては、低沸点有機溶剤、高沸点有機溶剤およびこれらの混合物が用いられる。ここで、低沸点溶剤とは、一気圧における沸点が120℃未満の有機溶剤を意味し、また高沸点溶剤とは一気圧における沸点が120℃以上の有機溶剤を意味する。低沸点溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、及びアセトニトリルを挙げることができる。高沸点溶剤の例としては、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、N-メチルピロリドン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、及びキシレンを挙げることができる。本発明では、低沸点溶剤、高沸点溶剤それぞれを用いてもよく、それらを混合して用いてもよい。混合使用量は、体積比で低沸点溶剤/高沸点溶剤=0.1/99.9~90/10が好ましく、更に好ましくは0.1/99.9~50/50であり、特に好ましくは0.1/99.9~10/90である。また、本発明において、混合して用いる低沸点溶剤と高沸点溶剤との沸点の差は、50℃以上あることが好ましい。更に好ましくは、80℃以上、特に100℃以上、200℃以下であることが好ましい。本発明においては、特に低沸点溶剤と高沸点溶剤との混合溶剤として、メチルエチルケトンとN-メチルピロリドンを用いることが好ましい。

【0047】本発明の電池に用いられる正極シート、及び負極シートは、上記正極合剤、負極合剤からなる分散液をそれぞれ集電体上に塗設した後、乾燥、圧縮して作成される。集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面は酸化処理がされていても良い。また、表面処理により集電体表面には凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが

用いられる。

【0048】集電体上への正極合剤、負極合剤からなる分散液の塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤分散液の溶液物性、乾燥性に合わせ、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、通常1~2000 μ mである。

【0049】シートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせ用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下であることが好ましく、正極合剤、負極合剤層や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることが充放電サイクル性の点で好ましい。

【0050】シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。正極シートに対する負極シートとの幅の比率は、0.9~1.1が好ましい。特に、0.95~1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定される。

【0051】電解液は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解する電解質であるリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3

メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。溶媒は、上記の内の一種または二種以上を混合して使用することができる。

【0052】リチウム塩のアニオンとしては、例えば、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、B₁₀Cl₁₀²⁻、(1,2-ジメトキシエタン)₂ClO₄⁻、低級脂肪酸カルボン酸イオン、AlCl₄⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができる。これらの一種または二種以上を使用することができる。

【0053】本発明では電解液には、環状カーボネート（例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート）及び/または非環状カーボネート（例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボ）を含ませることが好ましい。また本発明では、エチレンカーボネートと、その他に、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した溶媒に、電解質としてLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄、および/あるいはLiPF₆を含有させた電解液が好ましい。それらの電解質の中では、LiPF₆を電解質として含ませることが特に好ましい。

【0054】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0055】電解液には、次の様な固体電解質が含有されていても良い。固体電解質は、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。中でも、Li₃N、LiI、Li₃NI₂、Li₃N·LiI·LiOH、Li₃SiO₄、Li₃SiO₄·LiI·LiOH、xLi₃PO₄·(1-x)Li₃SiO₄、Li₂SiS₃、硫化リン化合物などが有効である。

【0056】有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。更に、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0057】電解液には、放電や充放電特性を改良する目的で、以下のような化合物を添加しても良い。ビリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AICl₃、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩を挙げることができる。

【0058】電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることもできる。

【0059】セバレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリブレンビレンおよび/またはポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セバレータの孔径は、一般に電池用セバレータとして用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μ mが用いられる。セバレータの厚みは、一般に電池用セバレータの範囲で用いられる。例えば、5~300 μ mが用いられる。セバレータの製造は、ポリマーの合成後、孔の作り方としては、乾式、延伸法でも溶液、溶媒除去法あるいはそれらの組み合わせでもよい。

【0060】本発明の電池は例えば以下のようにして作ることができる。尚、電池の形状はシート、シリンダ、扁平、角などいずれにも適用できる。まず、前記の正極、負極シートとセバレータを介して重ね合わせた後、それらのシートを巻いたり、折ったりして缶に挿入する。缶とシートを電氣的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガasket亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させても

よい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を台剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては、 Li_2CO_3 、 $LiHCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ などの炭酸塩などがあげられる。

【0061】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザ溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0062】本発明の非水二次電池は、様々な用途がある。例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパーソナルコンピュータ、白黒ノート型パーソナルコンピュータ、サブノート型パーソナルコンピュータペン入力パーソナルコンピュータ、ポケット（バームトップ）パーソナルコンピュータ、ノート型ワードプロセッサ、ポケット型ワードプロセッサ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファクシミリ、携帯コピー、携帯プリンタ、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナ、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバ、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダ、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モータ、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナ、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることもできる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

【0063】本発明の電池においては、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせて構成することが好ましい。即ち、正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ （ここで $0 \leq x \leq 1$ ）を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウム製で、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金（ $Li-Al$ ）、炭素質化合物、酸化物（ $LiCoVO_4$ 、 SnO_2 、 SnO 、 SiO_2 、 GeO_2 、 GeO 、 $SnSiO_3$ 、 $SnSiO_2$ 、 $Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.3}O_{1.2}$ ）、硫化物（ TiS_2 、 SnS_2 、 SnS 、 GeS_2 、 GeS ）などを含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。負極

集電体はステンレス鋼か銅製で、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる電極形成材料としては、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。電解液を構成する溶媒としては、エチレンカーボネート、さらに、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 LiPF_6 を含み、さらに、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。セパレータとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、シリンダ、偏平、角型のいづれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレータ）を備えることが好ましい。

【0064】合成例

ピロリン酸錫10.3g、一酸化錫6.7g、三酸化二硼素1.7g、炭酸セシウム1.63g、二酸化ゲルマニウム0.73gを乾式混合し、アルミナ製するつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1000℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、 $\text{SnGe}_{0.07}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Al}_{0.4}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.7}$ を得た。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径7.0μmの粉末を得た（化合物A）。これはCuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し以下に示す化合物を合成した。

$\text{SnGeB}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Al}_{0.4}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.6}$ （化合物B）

$\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{Al}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.9}$ （化合物C）

SiMnO_2 （化合物D）

【0065】

【実施例】以下に、具体例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0066】【実施例1】

（負極シートの作成）負極材料として、合成例記載の化合物Aを8重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてPVDFを5重量部を加え、N-メチル

ピロリドン（沸点：202℃）とメチルエチルケトン（沸点：79.6℃）を体積比で9/1で混合した溶剤を媒体として混練して分散液を得た。該分散液を厚さ10μmの銅箔の両面にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の負極シート（2）を作成した。負極シート上にリチウム金属箔（34μm厚）を短冊状にローラーで圧着し貼り付けた。リチウム金属の量は負極材料1g当たり100mgであった。

【0067】（正極シートの作成）正極活物質として、 LiCoO_2 を87重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてNippon LX1820B（日本ゼオン（株）製）3重量部とカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練して正極合剤の分散液を得た。該分散液を厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の正極シート（1）を作成した。

【0068】（電池1の作成）（添付の図1を参照）上記負極シート（2）及び正極シート（1）のそれぞれの端部にニッケル及びアルミニウム製のリード板をそれぞれ溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で1時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。熱処理済みの正極シート（1）、微多孔性ポリエチレン/ポリプロピレンフィルム製セパレータ（3）、熱処理済みの負極シート（2）及びセパレータ（3）の順で積層し、これを渦巻状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（4）に収納した。さらに、電解質として1mol/リットル LiPF_6 （エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2対8重量比混合液）を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋（5）をガスケット（6）を介してかしめて円筒型電池を作成した。なお、正極端子（5）正極シート（1）と、電池缶（4）は負極シートと予めリード端子により接続した。なお、（7）は安全弁である。この電池を50℃で14日間エージングした。以上の工程により、本発明に従う電池1を作成した。

【0069】【比較例1】

（負極シートの作成）実施例1において、負極シートを作成する際に、溶媒としてN-メチルピロリドンとメチルエチルケトンの混合液の代わりに、水を使用し、結着剤としてPVDFを3重量%とカルボキシメチルセルロースを2重量%使用した以外は、同様にして負極シートを作成した。得られた負極シートを用いた以外は、実施例1と同様にして比較用の電池Aを作成した。

【0070】負極材料Aの代りにB、C、Dを用いた以外は実施例1の電池1と同様にして電池2～4を作成した。また、リチウム金属箔を貼り付けなかった以外

は、電池-1、Aと同様にして比較例電池-B、Cを作製した。

【0071】（電池としての評価）得られた電池について、以下のように性能を評価した。

（1）高電流充放電特性の評価

上記の電池1～4、Aをそれぞれ室温、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.2Vまで充電し、その後2.8Vまで放電する操作をした。充放電電流を $5\text{mA}/\text{cm}^2$ にした場合と、*

高電流適性

5mAの放電容量

電池番号 ————— 比

1mAの放電容量

1(本発明)	88%	560回
2(")	89	550
3(")	88	540
4(")	89	560
A(比較例)	80	480
B(")	84	510
C(")	84	500

本発明の有機溶媒を用い、かつリチウム予備挿入をした 20※【符号の説明】

電池1～4は比較例のA～Cに比較して、高電流適性、充放電サイクル性が優れ好ましかった。

【0073】

【発明の効果】本発明に従う非水系二次電池により、優れた高電流適性、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な円筒型電池の縦断面模式図を示す。 ※

* $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の時の放電容量の比率を求めた。

【0072】（2）充放電サイクル性の評価

各電池について $5\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.2Vまで充電し、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.8Vまで放電する操作を繰り返し、充放電サイクル性を調べた。第1回目の放電容量を初期容量とし、初期の容量に対して80%の容量になった時のサイクル数を充放電サイクル寿命として評価した。

- 1 正極シート
- 2 負極シート
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 電池蓋
- 6 ガasket
- 7 安全弁

【図1】

